

## ⑫公開特許公報(A) 平2-207014

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>

A 61 K 7/02

識別記号 厅内整理番号

N 7306-4C

⑭公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全15頁)

## ⑮発明の名称 化粧用組成物及びその製造方法

⑯特 願 平1-28456

⑰出 願 平1(1989)2月6日

⑮発明者	葛本 弘義	奈良県北葛城郡香芝町鎌田429
⑯発明者	井関 清治	大阪府柏原市法華寺1丁目11-36
⑰発明者	松井 俊隆	大阪府大阪市西区千代崎1丁目7-13
⑮発明者	木田 吉重	奈良県橿原市見瀬町2034番地
⑯出願人	岡村製油株式会社	大阪府柏原市河原町4番5号
⑰代理人	弁理士 澤 審代治	

## 明細書

## 1. 発明の名称

化粧用組成物及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1)化粧用基材と透明性酸化鉄系顔料からなる化粧用組成物において、透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネットイトであり、且つ該超微粒子マグネットイトは粒度範囲が50~350Åの超微粒子マグネットイトを92.5重量%以上含むことを特徴とする化粧用組成物。

(2)超微粒子マグネットイトに安定剤が含有されている請求項1記載の化粧用組成物。

(3)可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に塗布性水溶液を加えて該塗膜領域で平均粒径が300Å以下の透明で滑らかな水和酸化鉄のゾルを調整する工程(A)。

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを莢膜以上で均一化する工程(B)。

上記工程(B)で得られた分散液に一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のゾルを凝聚させる工程(C)

## 1.

上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを莢膜させた塗液に有機分散液を加えて当該ゾルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱脂する工程(D)。

上記工程(D)で得られた溶液を分離し、その有機層を採取し、これに水を加えて濃度5%で以上で加熱、搅拌しつつ塗布性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネットイトとする工程(E)。

上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水層を除去後、新たに水を加える工程(F)。

上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて超微粒子マグネットイトを水層に移行、分散させた後、有機分散液を除去する工程(G)。

上記工程(G)で得られた水溶分散性超微粒子マグネットイトを化粧用基材に添加して混合する工程(H)。

よりなる化粧用組成物の製造方法。

(4)可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶

既に塗装性木漆液を加えて樹脂領域で平均粒径が  
300 Å以下の透明で薄性的木漆樹化液のソルを  
調整する工程(A)。

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゲルを室温以上で熟成安定化する工程(B)。

上記工程(B)で得られた分散液に安定剤を加え  
た後、一次界面活性剤を加えて本ifik化鐵のゲル  
を形成させる工程(C)。

上記工程(C)で得られた本和銅化鉄のゾルを凝集させた培養に有機分散液を加えて当該ゾルを有機溶媒に移行、分散させ、これを水洗、脱水する工程(D)。

上記工程(D)で得られた母液を分離し、その右樹脂を採取し、これに水を加えて温度50℃以上で加熱、攪拌しつつ塩析性水溶液を加えてpH9以上にすることにより過酸化マグネタイトを生成する工程(E)。

上記工程(E)で得られた培養を水洗し、水銀を除去後、新たに水を加える工程(F)。

上記工程(F)で得られた母板に二次界面活性剤

を加えて細粒粒子マグネサイトを水浴に移行、分散させた後、有機分散剤を除去する工程(G)、

上記工程(C)で得られた水島分散性粗粒粒子や  
グリタイトを化粧用基材に添加して混合する工程  
(D)。

## よりなる化粧用組成物の製造方法.

### 9. 航路の詳細を説明

### (a) 農業上の専用分野

本発明は、本に纏めて容易に分散する超微粒子マグネットを顕料とした化粧用組成物に関するものである。

### (b) 従事の技術

從来、黑色顔料として最も多く用いられるのが鉄  
墨(四三酸化鉄)とカーボンブラックが挙げられる。

これらの黒色顔料のうち、カーボンアラックはその製造過程でベンツビレン等の発がん性物質が生成し、これを化粧用顔料に用いる場合、安全性上の問題が指摘されている。

また、カーボンブラックを黑色顔料として化粧

### (c) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、このものは平均粒径が 10~300 Å と広い範囲に亘っているが、これでは粒径の働きを小さいものから極めて大きいものまで含まれるために、以下に述べる問題がある。

用ち、想既粒子マグネットの粒径が 50 Å 未満では、粒子が細か過ぎて活性で不確定であるため脱化されて変色成績の原因となり、また、このように、粒子が小さすぎると粒子同士が極端的に結合するので粒子が巨大化して凝集する結果、分散性が悪くなり、加えて、この原因粒子が毛細管に入りこむのでクレンシングの際の洗浄性が著しく悪くなり、一方、粒径が 550 Å を超えると、粒子が大きすぎて分散性が悪くなり、しかも化粧用既成物の伸びや伸びが悪化する上、使用感がどうつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に透明性が低下する結果、化粧ばえが悪くなりくさんでみえる、などの課題がある。

ところが、従来のように、平均粒径が 1.0~3.0 μと広く、しかもこのものは、平均粒径がこ

脂酸成物に用いる場合、一般にこれらの銀料と同時に配合される他の粉体例えばタルク等との比重の違いや粉体表面の親水性・親油性の違いから分散性が悪く、最悪の場合には凝聚を引き起こしてしまうなどの欠点があった。また、同様にこれらの銀料を配合した化粧用脂酸成物は、伸び、並がりが悪化し、使用感がさらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に肌へ散布した際にはこれらの銀料と他の粉体とが分離、即ち色分かれ現象を起こすなどの欠点もあった。

そこで、過酸化マグネタイトが注目され、化粧用超微粉の安全な調和として検討されている。

試素、粗粒粒半マグネシウムを黑色顔料として用いた化粧用組成物としては以下のものが挙げられる。

即ち、平均直径が $10\sim30\text{ }\mu$ であって陽イオン界面活性剤の一粒子は二種以上で表面処理された超微粒子マグネットを有する基材に含有させてなるものである。(特開昭61-28901  
2号公報)

の範囲でもその粒度分布は更に大きく広がっており、従って、粒径が50～350Å以外のものも數十%以上含まれており、上述の数多くの弊害を有するのである。

本発明は、上記課題に鑑み、粒度の揃った超微粒子マグネタイトを分散質とし、分散性が極めて良好で沉降や凝聚が生じず、又、超微粒子マグネタイトが安定で質色変異がなく、しかもクレンシングの際の洗浄性が著しく良好であり、且つ化粧用組成物の均一性や密りが良好する上、使用感が優れ、更に透明性がよく、化粧ばえがよくなる化粧用組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### (d) 加速を解決するための手段

本発明者は、上記課題を解決すべく試験、検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

即ち、可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む溶液に堿基性水溶液を加えて超微粒子マグネタイトを一挙に形成し、次にこの超微粒子マグネタイト表面に不飽和脂肪酸塩類を添加して超微粒子マ

グネタイトを不飽和脂肪酸で被覆したのでは超微粒子マグネタイトの粒度が大きくバラツキ、このため、所要の化粧用組成物が得られないとの知見を得た。

そこで、超微粒子マグネタイトを分散質とする水溶分散性超微粒子マグネタイトを製造するにあたり、超微粒子水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを抑制して粒度範囲で平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水酸化鉄のゾルを調製した後、これを熟成すると、驚くべきことに、ゾルの粒径が固うのであり、次いで、これに堿基性水溶液を加えて(第二段階)pHを9以上にすることにより粒度範囲が50～250Åの超微粒子マグネタイトが50%以上含まれ、しかもこの超微粒子マグネタイトは、分散性が著しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の最終として至適優れるととの知見を得た。

又、本発明者の実験結果によると、上記粒度範囲外の超微粒子マグネタイトが7.5重量%未満含まれていても化粧用組成物として实用上問題

がないとの知見を得た。

本発明は、上記知見に基づき完成されたものである。

即ち、本願請求項1の化粧用組成物は、化粧用基材と透明性酸化鉄系顔料からなる化粧用組成物において、透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネタイトであり、且つ該超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50～350Åの超微粒子マグネタイトを95重量%以上含むことを特徴とするものである。

本発明に用いられる化粧用基材とは化粧の目的に使用されるものであれば特に規定されるものであって黒色乃至ブラックン色の顔料を添加して化粧用組成物として用いるものであれば特に規定されるものではない。

具体的には、例えば以下のものが挙げられる。

#### (イ) アイシャドウ

例えば粉状、クリーム状、棒状等のもの

#### (ロ) 眼鏡

例えば粉状、棒状等のもの

#### (ハ) マスカラ

例えば液状、クリーム状、棒状、カーネ状等のもの

#### (ニ) アイライナー

例えば液状、棒状等のもの

そして、本発明においては、上記化粧用基材に透明性酸化鉄系顔料が含有されるが、この透明性酸化鉄系顔料が超微粒子マグネタイトであり、且つ超微粒子マグネタイトは粒度範囲が50～350Åの超微粒子マグネタイトを92.5重量%以上含むことを特徴とするものである。

上記超微粒子マグネタイトの粒度範囲が、50Å未満では粒子が細か過ぎて活性で不安定となり、空気酸化されて変色変質の原因となり、また、このように、粒子が小さすぎるとき粒子同士が物理的に結合するので粒子が巨大化して凝聚する結果、分散性が悪くなり、加えて、この凝聚粒子が毛根内に入りこむのでクレンシングの際の洗浄性が著しく悪くなり、一方、粒径が350Åを超えると、粒子が大きすぎて分散性が悪くなり、しかも化粧

用組成物の伸びや粘りが悪化する上、使用感がさらつくなどの弊害を引き起こしがちであり、更に透明性が低下する結果、化粧はえが悪くなりくさんでみえるので望ましくない。

しかしながら、上記組成物マグネットイトとして、上記粒度範囲のものが100重量%である必要はなく、この範囲外のものが7.5重量%未満含まれても、実用上何等問題がないことも確認された。

ところで、上記組成物マグネットイトは、その分散性を良好にするために、界面活性剤で被覆されているが、この界面活性剤としては表面活性性がなく、安全なものであれば特に限定されるものではないが、特に食品に添加されたり、化粧品に添加されるものが最も好ましい。

そして、化粧用接着剤(A)と超微粒子マグネットイト(B)の配合割合は、上記(A)が100重量部に対して上記(B)が0.01~40重量部の範囲とするのが好ましく、上記(B)が0.01重量部未満では所要の色の化粧用組成物が得られないで

きる。あれば有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、特に規定されるものではない。そして、この安定剤は、負に帯電している超微粒子マグネットイトの表面に静電的に結合し、超微粒子マグネットイトを安定化させるものである。

上記安定剤としては、例えば可溶性アルミニウム酸、可溶性亜鉛酸、可溶性オルト鉄酸、可溶性オルト鉄酸、エリソルビシ酸、羧乙酸、アミノ酸類、レダクション剤(アミノシングクリン剤)、焦、アンチモン、チナン、シリコニウム、ニオブ等の可溶性酸、フェニルβ-ナフテルアミン等のテミン類、クテオリン酸等のサン化合物、アルキルアミノカルボン酸類、アスコルビン酸、デヒドロ酢酸等が挙げられる。

本発明の化粧用組成物は、前述する製造方法によって、透鏡的且つ経済的に製造される。

次に、本願請求項3の発明、つまり上記請求項1の化粧用組成物の製造方法について詳細に説明する。

本発明においては、可溶性第一鉄塩と可溶性第

あり、一方、40重量部を超えると併味がないだけでなく、經濟性の点からも不利である。

本発明では、超微粒子マグネットイトにおいて、その粒度範囲及び所要範囲の含量は、超微粒子マグネットイトを調製し、これを10倍膨張し、300mlの海水に粗砕まで充分に分散させ、これを完全に脱水機械を用い、且つニンビューテーでカットし、処理して算出したものである。

本発明の化粧用組成物は、前述する製造方法によって、透鏡的且つ経済的に製造される。

次に、本願請求項2の化粧用組成物について詳細に説明する。

本願請求項2の化粧用組成物は、上記化粧用組成物において、その超微粒子マグネットイトに安定剤が含有されてなる点に大きな特徴を有する。

即ち、この化粧用組成物は安定剤を添加する以外は、請求項1の化粧用組成物と同一であり、従って、他の説明は省略する。

上記安定剤としては、第一鉄イオンと第二鉄イオンの中和等電点(pH)で陽イオン化している化

二鉄塩を含む水溶液に適正性水溶液を加えて酸性領域で平均粒径が300Å以下の透明で滑りの水和鐵酸鉄のゲルを調整する工程(A)、を実施する。

本発明に用いられる可溶性第一鉄塩としては、水成りは海水に可溶な第一鉄塩であれば特に規定されるものではなく、具体的には、例えば氯化第一鉄、溴化第一鉄、ヨウ化第一鉄、過塩素酸第一鉄、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、鉄酸第一鉄、硫酸アンモニウム鉄等が挙げられる。

又、本発明に用いられる可溶性第二鉄塩としては、水成りは海水に可溶な第二鉄塩であれば特に規定されるものではなく、具体的には、例えばフッ化第二鉄、堿化第二鉄、過塩素酸第二鉄、溴化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、チオシアン酸第二鉄、ショウ酸第二鉄、硫酸アンモニウム鉄等が挙げられる。

そして、上記可溶性第一鉄塩水溶液と可溶性第二鉄塩水溶液の濃度としては特に、0.1~5.0g/m<sup>3</sup>の範囲とするのが好ましい。この濃度が、5.0g/m<sup>3</sup>を超えると、固形が生じたり重いは粒度分

物が甚大である恐れがあるから好ましくなく、一方0.5mol/l/未満になると逆に濃度が高くなり過ぎて凝固が多くなり、このため、反応装置が大型化したり、取り扱いが悪くなるから好ましくない。

又、上記可溶性第一鉄塩(a)と可溶性第二鉄塩(b)のモル比としては特に規定されないが、黒色顔料として用いる場合、(a)が1に対し(b)が0.7～1.3の範囲とするのが好ましく、この範囲以外では、安定な磁鐵粒子マグネットイトが得られないだけでなく、飽和磁化や黑色の度合が低いなどの理由より望ましくない。

又、上記磁鐵性水溶液としては、例えは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩の水溶液、アンモニア水等が挙げられる。

又、上記塩基性水溶液の濃度としては、0.5～5mol/l/未満するのが好ましく、5mol/l/を越えると濃度が高過ぎてpHの調整が困難になり、一方、

0.5mol/l/未満になると逆に濃度が高くなり過ぎて凝固が多くなり、このため、反応装置が大型化したり、取り扱いが悪くなるから好ましくない。

上記の可溶性第一鉄塩と可溶性第二鉄塩を含む水溶液に磁鐵性水溶液を加えてこれらを反応させて水和酸化鉄のゾルを調製するにあたり、酸性領域、通常pH1～4.5の範囲で行うのが好ましく、アルカリ性領域にすると一時に磁鐵粒子マグネットイトが生成し、後工程の熟成によっても粒度を揃えることが困難となり、分散性及び品質の安定性等の観点より、望ましくない。

ところで、pHが1未満ではpHが高くなり過ぎて水和酸化鉄のゾルを完全に持続する場合があり、一方pHが4.5を越えると一時に磁鐵粒子マグネットイトが生成し、後工程の熟成によっても粒度を揃えることが困難となり、分散性及び品質の安定性等の観点より、望ましくない場合があるので、通常、pHが1～4.5の酸性領域で反応させるのが望ましい。

本発明においては、上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のゾルを室温以上で熟成安定化する工程(B)、を実施する。

そして、この工程(B)で得られた水和酸化鉄のゾルの粒子径や形狀がそのまま磁鐵粒子マグネットイトの大きさや形狀となり、従って、この工程(A)で磁鐵粒子を調製するにあたり、熟成温度や熟成時間が重要となる。

この熟成温度としては室温以上であれば良いが、具体的には、温度20～45℃での範囲が好ましく、この温度が20℃未満では熟成時間が長くなつて磁鐵性に欠けたり、熟成が不充分となって粒径を揃えることができないのであり、又、45℃以上を越えると装置が複雑になるので好ましくない。

この場合、熟成温度が100℃を越えると時にはオートクレーブを用いれば良いのである。

又、熟成時間としては温度によっても異なるが、生歯を、粗面等の観点から1～24時間の範囲となるように調整するのが好ましい。

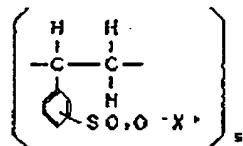
このように熟成することにより、粒度範囲が5

0～350Åの水和酸化鉄のゾルが95重量%以上の率合で得られるのである。

本発明においては、上記工程(B)で得られた分散液に一次界面活性剤を加えて水和酸化鉄のゾルを稳定させる工程(C)、を実施する。

この一次界面活性剤としては、例えはドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オブロノン酸ナトリウム、カブリル酸ナトリウム、リシノール酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、或は、リン酸エチル塗型の陰イオン界面活性剤、例えは、高級アルコールリン酸モノエチルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエチルナトリウム塩等の陰イオン界面活性剤、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、リノレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、低級合成ポリカルボン酸の塩、例えは低級合成ポリアクリル酸ソーダ、低級合成ポリアクリル酸アツテル、低級合成ポリメタクリル酸ソーダ、

カゼイン塩いはそのアルカリ金属塩、アミノ酸成いはその誘導体、アミノカルボン酸成いはそのアルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸成いはそのアルカリ金属塩、更に、下記一般式



(即し、分子量 5000 ~ 6000 万)

で示されるスルホン化ポリスチレン、クロクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の界面活性剤等が挙げられ、これらのうち特に高級不飽和脂肪酸又はそのアルカリ金属塩、シオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルニーカル等のオリゴキシアルキレンオレイルエーテルを用いるのが好ましい。

この工程(C)において、一次界面活性剤水溶液の濃度や添加量は、用いる一次界面活性剤の種類

によって異なるので適宜決定される。

上記一次界面活性剤の水溶液の濃度としては、0.05 ~ 1.00 g/l の範囲とするのが望ましく、この濃度が、0.05 g/l 未満では表面張力が高くなりすぎて表面活性を欠けるのであり、一方、1.00 g/l を超えると濃度が高くなり過ぎて過剰の一次界面活性剤を含む恐れがあり、その取り扱いに相当の注意を要するので好ましくない。

又、上記一次界面活性剤の水溶液を加えて水和酸化鉄のゾルを凝聚させるにあたり、その濃度は室温 ~ 25.0 摄氏度の範囲とするのが望ましい。

本発明においては、上記工程(C)で得られた水和酸化鉄のゾルを凝聚させた溶液に有機分散媒を加えて当該ゾルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱水する工程(D)、を実施する。

ここで用いられる有機分散媒としては水に不溶性のものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えばエーテル、ジードデカン、トルエン、ペンタエリスリットガブロン酸エステル等のヒングードエスクル、ケロシン、キシレン、

M.E.K、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ニチュルエーテル、リグロイン、2-ヒドロキサン、アルキルナフタリン、ターピン油、脂肪酸、植物油等が挙げられる。

又、この工程(D)において、有機層のゾルを沈降、脱水する方法としては、特殊な技術を要するものではなく、水成いは脱水を用いて沈降、分離除去を繰り返せばよいのである。

本発明においては、上記工程(D)で得られた溶液を分離し、その有機層を採取し、これに水を加えて濃度 5.0% 以上で加熱、攪拌しつつ堿基性水溶液を加えて pH 9 以上にすることにより凝聚粒子マグネタイトとする工程(E)、を実施する。

ここで用いられる堿基性水溶液としては、上述のものと同様のものが挙げられる。

そして、この堿基性水溶液を加えて pH 9 以上にすることにより凝聚粒子マグネタイトを生成するのである。この凝聚粒子マグネタイトの粒径は 5.0 ~ 35.0 μ の範囲のものを 95% 重量 % 以上含み、粒度が極めて細っており、分散性が良好で、しか

も化粧品の顔料として用いて品質の優れた凝聚粒子マグネタイトが得られるのである。

本発明においては、上記工程(E)で得られた溶液を水洗し、水層を除去後、新たに水を加える工程(F)、を実施する。

この工程(F)での水洗には特殊な技術や装置を要するものではなく、上記工程(D)と同様に行えば良いのである。

本発明においては、上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて凝聚粒子マグネタイトを水層に移行、分散させた後、有機分散媒を除去する工程(G)、を実施する。

ここで用いられる二次界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤成いは非イオン界面活性剤であれは特に限定されるものではない。

上記陰イオン界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、具体的には、たとえば脂肪酸石鹼、アルキルサルファート又はアルキルエーテルサルファートのアルカリ金属塩成いはニタノールアミン組、アルキルベンゼンズルホン酸成いは

そのアルカリ金属塩、シアルキルスルホコハク酸塩いはそのアルカリ金属塩、アルキルアルコシンキート、ボリカルボン酸塩いはそのアルカリ金属塩等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤としては、特に固定されるものではなく、ニーサル型、アルキルフェノール型、エスカル型、ソルビタンエスカルエーテル型、オキシニチレンブロックポリマー、オキシプロピレンブロックポリマー、ボリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

この工程(G)では、所望により水洗されるが、この水洗は上記工程(D)と同様に行えばよいのである。

又、有機分散媒を除去する方法としては、有機層の分離や蒸留等の方法を採用すればよいのである。

これによって、水易分散性超微粒子マグネットが得られるが、この場合、分散媒である水を減圧蒸留することによって所望の濃度に濃縮しても良いのである。

超微粒子マグネットと化粧用基材が均一に混合され、しかも化粧用基材が熱劣化しないように、これらの基材の性質によって適宜決定される最適温度をいう。

上述の方法で得られた水易分散性超微粒子マグネットは前述の化粧用基材によく分散することが認められた。

そして、この水易分散性超微粒子マグネットに、母液で化粧用基材中に導入される。

そして、化粧用基材(A)と超微粒子マグネット(B)の配合割合は、上記(A)が100重量部に対して上記(B)が0.01~40重量部の範囲とするのが好ましく、上記(B)が、0.01重量部未満では所望の色の化粧用組成物が得られないのであり、一方、40重量部を越えると意味がないだけでなく、経済性的面からも不利である。

かくして本願請求項1の化粧用組成物が、連続的且つ経済的に得られるのである。

次に、本願請求項4の化粧用組成物の製造方法について詳細に説明する。

上記工程(A)~(G)を経て水易分散性超微粒子マグネットが得られるのであり、かくして得られた超微粒子マグネットは、粒径が細い、分散性が良好であり、その製造に減圧が不要で生産性が良好であり、しかも、中性で品質の長期安定性が確保される上、化粧用組成物の原料として最適である。

本発明においては、最初に、上記工程(G)で得られた水易分散性超微粒子マグネットを化粧用基材に添加して混ぜる工程(H)、を実施する。

又、この工程(H)に用いられる化粧用基材とは化粧の目的に使用されるものであれば特に固定されるものではなく、具体的には、上述のものが挙げられる。

上記水易分散性超微粒子マグネットを化粧用基材に添加して混合するには、この超微粒子マグネットと上記化粧用基材をニードル、高速混合機、ボールミル等の攪拌装置内に投入し、これを所望の速度で均一に搅拌、混合して得られる。

この場合において所望の濃度とは、水易分散性

超微粒子マグネットと化粧用基材が均一に混合され、しかも化粧用基材が熱劣化しないように、これらの基材の性質によって適宜決定される最適温度をいう。

上記工程(A)で得られた水和酸化鉄のソルを室温以上で最高安定化する工程(B)、

上記工程(B)で得られた分散液に安定剤を加えた後、一次界面活性剤を加えて水相酸化鉄のソルを凝聚させる工程(C)、

上記工程(C)で得られた水相酸化鉄のソルを凝聚させた浴液に有機分散媒を加えて当該ソルを有機層に移行、分散させ、これを水洗、脱脂する工程(D)、

上記工程(D)で得られた浴液を分離し、その有機層を採取し、これに水を加えて濃度5%で以上で加熱、攪拌しつつ堿基性水溶液を加えてpH9以上にすることにより超微粒子マグネットを生成する工程(E)、

上記工程(E)で得られた浴液を水洗し、水洗を

脱去後、新たに水を加える工程(F)。

上記工程(F)で得られた溶液に二次界面活性剤を加えて粗微粒子マグネットを水層に移行、分散させた後、有機分散液を除去する工程(G)。

上記工程(G)で得られた水系分散性粗微粒子マグネットを化粧用基材に添加して混合する工程(H)。

ようなるものである。

この化粧用組成物の製造方法は、本願請求項3の化粧用組成物の製造方法において、その工程(C)において界面活性剤を加える前に、予め安定剤を加えた点に特徴を有し、従って、工程(A)及び工程(B)更に工程(D-H)は本願請求項3と同様であるので重複を避けるため説明を省略する。

上記安定剤としては、第一鉄イオンと第二鉄イオンの中和等電点(pH)で陽イオン化している化合物であれば有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、特に限定されるものではない。

そして、この安定剤は、負に帶電している粗微粒子マグネットの表面に安定剤が帶電気的に結

合し、該粗微粒子マグネットを安定化するのである。

上記安定剤としては、上述のものが挙げられる。

かくして、本願請求項1の化粧用組成物の各種特性に加えて更に安定性の優れた化粧用組成物、つまり本願請求項2の化粧用組成物が得られるのである。

そして、このようにして得られた化粧用組成物は従来の化粧品と全く同様に使用できるのである。

#### (e) 乍居

本発明の化粧用組成物は、上記構成を有し、その顔料として粗微粒子マグネットを用い、且つ該粗微粒子マグネットは粒度範囲が50~350Åのものを92.5重量%以上含んでいるので、安定で変色や変質がなく、また、分散性が良好であり、加えて、クレンジングの際の洗浄性が著しく良好であり、しかも化粧用組成物の触りや伸び具に液が付が良好である上、使用感が良好であり、更に透明性が良好で化粧ばえが良いなどの作用を有するのである。

本発明の化粧用組成物において、粗微粒子マグネットに安定剤を含有せることにより、上述の作用に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

本発明の化粧用組成物の製造方法では、上記構成を有し、この顔料として用いる水系分散性粗微粒子マグネットを製造するにあたり、導電性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを酸性領域にして平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄のソルを調製した後、これを熟成することにより、ソルの触媒を所要の範囲に揃えるのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階)pHをアルカリ性領域にすることにより粒度範囲が50~350Åの粗微粒子マグネットが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの粗微粒子マグネットは、分散性が著しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の顔料として至極優れる作用を有するのである。

本発明の化粧用組成物の製造方法において、水和酸化鉄ソルの分散液に一次界面活性剤を加えて

このソルを凝集させるにあたり、この界面活性剤を加える前に、予め、安定剤を加えることにより、上述の作用に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

#### (f) 実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### (1) 化粧用顔料、つまり水系分散性粗微粒子マグネット上の製造

###### 製造例1

硫酸第一鉄1.2mol/l水溶液1Lと硫酸第二鉄1.0mol/l水溶液1Lを混合攪拌し、この液槽を30℃に保しながら、この混合液槽に2.5mol/lの炭酸ナトリウムをpH2.8になるまで滴下することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ソルを調製する(工程A)。

このソルを30℃で3時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0.25mol/lのオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)500mgを加えてこの水和酸化鉄オルガノソルを凝集させ(工程C)、次

いで、これにヨーヘキサン(有機分散媒)300.2を加え、有機層に水相酸化鉄オルガノソルを移行、分散させ、これを水流、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分離し、その有機層を採取し、これに新たに水200.0mlを加え密閉器を付けた2Lのフラスコ中に移し、温度75°Cで加熱煮沸しながら20重量%水酸化ナトリウム液400mlを徐々に加えてpH10.5とすることにより超微粒子マグネットイトを生成させる(工程E)。

この反応終了後、この溶液を洗浄し、水層を除き、新しく水300.0mlを加え(工程F)。次いで、超微粒子マグネットイトを水層に分散、移行させるために二次界面活性剤であるラットン酸ナトリウム30重量%液30.0mlを搅拌しながら加えた。超微粒子マグネットイトが水層に移行し終えたならばヨーヘキサン層を除却し、水層を減圧下で濃縮し、温度60°Cで真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た(工程G)。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネット

イト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例2

実施例1において、工程(A~E)で得られた溶液の水層を除去後、洗浄し、水層を除去後、新しく水300.0mlを加え(工程F)。次いで、超微粒子マグネットイトを水層に分散、移行させるために二次界面活性剤であるラテルベンゼンスルホン酸ナトリウム30重量%液50.0mlを搅拌しながら加えた。超微粒子マグネットイトが水層に移行し終えたならばヨーヘキサン層を除却し、水層を減圧下で濃縮し、温度60°Cで真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た(工程G)。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~

350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例3

塩化第一鉄1.2mol/lと水溶波1Lと塩化第二鉄2.0mol/lと水溶波1Lを混合攪拌し、この溶液を20°Cに保ちながら、この混合溶液に2.5mol/Lの水酸化ナトリウムをpH2.2になるまで滴下することにより平均粒径が500Å以下の透明で均一性の水相酸化鉄ソルを調製する(工程A)。

このソルを電炉で24時間熱成安定化した後(工程B)、この分散液に、0.25mol/lのリシナル酸ナトリウム(一次界面活性剤)15.0mlを加えてこの水相酸化鉄オルガノソルを分散させ(工程C)。次いで、これにトルエン(有機分散媒)13.00mlを加え、有機層に水相酸化鉄オルガノソルを移行、分散させ、これを水流、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分離し、その有機層を採取し、これに新たに水200.0mlを加え密閉器を付け

た2Lのフラスコ中に移し、温度90°Cで加熱煮沸しながら20重量%の水酸化ナトリウム水溶液400.0mlを徐々に加え、超微粒子マグネットイトを生成させた(工程E)。

この溶液に、新しく300.0mlの水を加え、これに二次界面活性剤であるジオキチルスルホコヘキサナトリウムを搅拌しながら30重量%溶液で35.0mlを徐々に添加し、超微粒子マグネットイトを水層に移行、分散させた後、ヨーヘキサンを分散液を除却し、水層を減圧濃縮し、更に温度65°Cで真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.0重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.2重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例4

硫酸第一鉄1.2mol/lと水溶波1Lと硫酸第二

鉄1. 0 mol/l 水溶液1Lを混合攪拌し、この液温を25℃に保ちながら、この混合溶液に2.5 mol/l の炭酸ナトリウムをpH3.0になるまで滴下することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の水和酸化鉄ソルを調製する(工程A)。

このソルを30℃で3時間熟成安定化した後(工程B)、この分散液に、0.25 mol/l のオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)500mLを加えてこの水和酸化鉄オルガノソルを凝聚させ(工程C)。次いで、これにn-ヘキサン(有機分散剤)300mLを加え、有機層に水和酸化鉄オルガノソルを移行、分散させ、これを水洗、脱塩する(工程D)。

その後、この溶液を分離し、その有機層を採取し、これに新たに水300mLを加え破壊浴を付けて3Lのフラスコ中に移し、温度75℃で加熱攪拌しながら20重量%の水酸化ナトリウム液850mLを徐々に加えてpH11.0とすることにより超微粒子マグネットイトを生成させる(工程E)。

この浴液に、新たに300mLの水を加え、これにシオクチルスルホコハク酸ナトリウムを二次界面活性剤として0.25 mol/l のオレイン酸ソーダ(一次界面活性剤)500mLを加えて水和酸化鉄オルガノソルとした後、更に20重量%の水酸化ナトリウム水溶液を加えて(温度80~90℃で加熱攪拌し、pH11.5)超微粒子マグネットイトを生成させた後、水層を除去、洗浄後新たに水300mLを加え、水層に分散移行をせるために二次界面活性剤としてラウリル酸ナトリウム20重量%液300mLを攪拌しながら加えた。超微粒子マグネットイトが水層に移行、分散し終えたならばn-ヘキサン浴を除去し、水層を減圧下で蒸発し、温度65℃で真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水溶分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.2重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを97.5重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

面活性剤として攪拌しながら30重量%液850mLを徐々に添加し、超微粒子マグネットイトを水層に移行、分散させた後、n-ヘキサンを分散除去し、水層を減圧蒸発し、温度65℃真空乾燥して、化粧用黒色顔料である水溶分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.0重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.2重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例5

硫酸第一鉄1. 2 mol/l 水溶液1Lと硫酸第二鉄1. 0 mol/l 水溶液1Lを混合攪拌し、この液温を40℃に保ちながら、この混合溶液に2.5 mol/l の水酸化ナトリウムをpH2.3になるまで滴下することにより平均粒径が300Å以下の透明で陽性の酸化鉄水和ソルを調製する。

このソルを温度70℃で1時間熟成安定化した

#### 製造例6

硫酸第一鉄アンモニウム(モール比)(FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)1. 3 mol/l 水溶液1Lと硫酸第二鉄アンモニウム(鉄ミョウバン)(Fe·NH<sub>4</sub>·(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)2. 0 mol/l 水溶液1Lを用いた以外は、実施例1と同様にして、化粧用黒色顔料である水溶分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを97.8重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例7

実施例1で調製したn-ヘキサン超微粒子マグネットイト液(工程A~E)に、新たに水300mLを加え、温度50℃で10%過酸化水素水溶液を添加しながら超微粒子マグネットイトを徐々に酸化すると同時にボリオキシテレンオレインカルボン酸

2<sub>g</sub>を加え、化粧用ブラウン色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用ブラウン色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.9重量%であった。

又、この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを97.8重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例9

実施例1における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例1と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.5重量%であった。

この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.0重量%含み、粒径が揃つ

ており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例9

実施例2における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例2と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.0重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例10

実施例3における工程Cにおいて、一次界面活性剤(リシノール酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液

500mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例3と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

#### 製造例11

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを97.0重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例11

実施例4における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例4と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.3重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 製造例12

実施例6における工程Cにおいて、一次界面活性剤(オレイン酸ナトリウム)を加える前に、安定剤として0.2mol/l塩化アルミニウム水溶液500mlを加えて水和酸化鉄ソルの表面にアルミニウムイオン電荷を付与した以外は実施例6と同様にして、化粧用黒色顔料である水易分散性超微粒子マグネットイトを得た。

この化粧用黒色顔料の収率は超微粒子マグネットイト換算で97.8重量%であった。

又、この超微粒子マグネットイトの粒度範囲は50~350Åのものを98.3重量%含み、粒径が揃っており、しかも水への分散性が良好であることが認められた。

#### 技術段階超微粒子マグネットイトの製造例13

1mol/l硫酸第一鉄と1mol/l硫酸第二鉄の水

溶液を各々1/2を反応槽中に入れ、これを混合しながら6NNaOH水溶液を噴射し、3になるまで滴下した。その後約20分間混合して超微粒子マグネタイトコロイド溶液を調整し、次いで10%オレイン酸ナトリウム溶液640mlを滴加して30分間混合し、これによって、このコロイド粒子をオレイン酸ナトリウムの単分子膜で被覆する。この溶液に、非水溶媒有機溶媒であるケロシン550mlを注ぐと黒褐色の有機層が生ずる。

反応終了後水層を除去、洗浄後器皿に水300mlを加え、水層に分散移行させるために二次活性剤としてラクチル酸ナトリウム3.0重量%液30mlを攪拌しながら加えた。超微粒子マグネタイトが水層に移行し終えたならば一へキサン層を抽出し、水層を減圧下で濃縮し、温度65°Cで真空乾燥して、化粧用黑色顔料である比較例用水分依存性超微粒子マグネタイトを得た。

この超微粒子マグネタイトは粒径が10Å程度のものから500Åを超えるものまであり、又、吸収物もあり、しかも粒径に大きなバラツキがある。

この温度で30分間攪拌・乾燥した。この後、51の分取コートに移し、静置した。この上層の超微粒子マグネタイトコロイドが分散したトルエン層を採取した。

このトルエン層を、再び52のフラスコに移し、共沸脱水を行った。

反応終了後水層を除去、洗浄後新しく水300mlを加え、水層に分散移行させるために二次活性剤としてラクチル酸ナトリウム3.0%液30mlを攪拌しながら加えた。マグネタイトが水層に移行し終えたならば一へキサン層を抽出し、水層を減圧下で濃縮し、温度60°Cで真空乾燥して黒色の水分依存性超微粒子マグネタイトを得た。

この超微粒子マグネタイトは粒径が10Å程度のものから500Åを超えるものまであり、又、吸収物もあり、しかも粒径に大きなバラツキがあることが認められた。

このものは粒度範囲が50~350Åのものを62.3重量%含んでいた。

#### (2) 化粧用顔料の製造(実施例1~14)

ることが認められた。

このものは粒度範囲が50~350Åのものを70.3重量%含んでいた。

#### 出発例用超微粒子マグネタイトの製造例2

52のフラスコに、水40g、トルエン1600g、水酸化ナトリウム14.0g(0.349mol)を順次加え、これを攪拌しながらオレイン酸98.8g(0.349mol)を滴加し、溶液を75~80°Cに保ちながら30分間攪拌するとオレイン酸ナトリウムを含むエマルジョンとなった。次に、液温を35°Cに下げ、28%アンモニア水534.3g(18.8mol)を加えて攪拌混合し、均一なエマルジョンを得た。

一方、予め硫酸第一鉄7水塩27.8g(1mol)、硫酸第二鉄6水塩50.8g(1mol)、水3125gの混合水溶液を上記のエマルジョン中に滴下し、超微粒子マグネタイトコロイドの生成及び凝集処理を行った。この鉄塩水溶液の滴下には2.5時間を要した。滴下終了時点では反応液は、黒色の分散液となつたため、液温を75~80°Cに上げし、

実施例中、%又は%とは既て重量部又は重量%を意味する。

#### 実施例1~11

製造例1~6及び製造例8~12で得られた黒色顔料をそれぞれ用い、公知の方法により、下記配合物からなる化粧用顔料を得た(図1)。

カルナウバワックス	8%
ワロウ	12%
モクロウ	8%
マイクロクリスタリンワックス	1.0%
セレン	1.0%
ワセリン	2%
スクアラン	2%
ラノリン	5%
エステル	4%
黒色超微粒子マグネタイト	2.9%

#### 実施例12

製造例7で得られたアラウン色顔料を用い、公知の方法により、下記配合物からなる化粧用顔料を得た(図型アイシッドウ)。

ブラウン色超微粒子マグネット	15%
パール剤	25%
ステアリン酸亜鉛	8%
カオリン	10%
タルク	21%
ニスタル	5.5%
ラノリン誘導体	5.5%
香料	0.5%

## 実施例1-3

製造例1で得られたブラウン色の超微粒子マグネットを用い、以下に述べる方法により下記配合物から成る化粧用組成物(ケーキ状マスクカラ)を得た。

トリエクノールアミン	54.0%
ステアレート	
ミケセウ	6.2%
グリセリール・モノステアレート	6.2%
カルナウバワロ	18.0%
テノリン	7.6%
ブラウン色超微粒子マグネット	3.0%

1-3と同様にして、化粧用組成物(ケーキ状マスクカラ)を得た。

上記各実施例及び各比較例について、以下に述べる方法で安定性について調査した。

安定性—温度60度で1ヶ月放置後の飽和磁化の減少と、温度60度で放置した場合の色の変化の両方で判断した。

その結果を第1表及び以下に示す

(以下余白)

沈殿パラフィン 5.0%

油墨及びロウを混合し溶かし、これに顔料を加えローラーミルを過す。

成膜に溶媒を併しながら型に注入することにより本発明の化粧用組成物を得た。

## 実施例4

実施例1の用墨において、製造例1の黒色超微粒子マグネットに代えて製造例7で得られたブラウン色超微粒子マグネットを用い、公知の方法により、ブラウン色の用墨(化粧用組成物)を得た。

## 比較例1

比較例用超微粒子マグネットとの製造例1で得られた黒色超微粒子マグネットを用い、実施例1-3と同様にして、化粧用組成物(ケーキ状マスクカラ)を得た。

## 比較例2

比較例用超微粒子マグネットの製造例2で得られた黒色超微粒子マグネットを用い、実施例

第1表

	飽和磁化(直後G)	飽和磁化(1ヶ月後G)
実施例1	380	330
実施例2	320	270
実施例3	360	310
実施例4	320	280
実施例5	320	270
実施例6	380	340
実施例7	220	220
実施例8	320	320
実施例9	320	320
実施例10	350	350
実施例11	350	350
実施例12	320	320
比較例1	145	130
比較例2	280	210

分散性…0.1mm～1.0mmのノンブランフィルターを用いて製造直後及び製造後空気放電2ヶ月後の分散性を調べるために露天下20℃±Hgで露過テストを実施した。

被測に用いた試料はマグネタイト粉として20重量%水分分散に調整したもの。

その結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

	0.1	0.2	0.45	0.65	1.0	0.1	0.2	0.45	0.65	1.0
実施例1	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例2	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例3	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例4	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例5	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例6	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例7	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例8	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例9	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例10	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例11	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
実施例12	○	○	—	—	—	○	○	—	—	—
比較例1	×	×	×	△	△	×	×	×	×	△
比較例2	×	×	×	△	△	×	×	×	×	△

○：ノンブランフィルター上にまったく凝聚物が残らない。

□：ノンブランフィルター上に僅かに凝聚物がみられる。

△：ノンブランフィルター上に明らかに凝聚物が残っている。

×：ノンブランフィルター上一面に凝聚物が残っている。

化粧用素材に対する分散性について調査した結果、各実施例のものは化粧用素材との親和性が良好で、摩擦、混合作によって全体に速やかに分散し、しかも分散後、放置しても分離、凝聚等の異常は認められなかった。

これに対し、各比較例のものは化粧用素材との親和性、分散性が悪く、ままこになつたり、偏析、凝聚更に遮蔽等の異常が認められた。

このように、分散性に大きな相違がでたのは、粒子のバラツキによるものと解される。

安定性について、実施例1～7のものは45日目ごろから僅かに色変が認められ、又、実施例8～12(安定剤を配合)のものは60日間変化が認められなかつたが、各比較例のものは7日程度で色変が認められた。

この安定性の差は粒径のバラツキの程度に起因しているものと解される。つまり粒子が細か過ぎると活性で不安定になり、空気酸化によって変色、変質しやすくなるものと解される。

新に安定剤を用い化粧用成物は長期間安定性に

保れていることが認められる。

又、各実施例のものはクレンジングの際の洗浄性が著しく良好で、化粧用組成物の伸びや広がり更にのりが良好であり、使用に際して具和感がなく、透明性が良好で化粧映えがよく思ふで見えるのに対し、各比較例のものはクレンジングの際の洗浄性が著しく悪く、化粧が落ちないのであり、また、化粧用組成物の伸びや広がり更にのりが悪いのであり、使用に際してぎらつき等の異和感があり、透明性が悪く化粧映えが悪くくすんで見えすることが認められた。

#### (e) 発明の効果

本発明は、上述のとおりに構成されているので、以下に記載されるような効果を有する。

請求項1の化粧用組成物においては、上記成分を有し、その顔料として超微粒子マグネットを用い、且つ該超微粒子マグネットは粒度範囲が5.0～35.0μのものを92.5重量%以上含んでいるので、実用で変色や変質がなく、また、分散性が良好であり、加えて、クレンジングの際の

流動性が著しく良好で、しかも化粧用組成物の伸びや塗り易い良好である上、使用感が良好であり、更に透明性が良好で化粧ばえが良いなどの効果を有するのである。

請求項2の化粧用組成物において、超微粒子マグネティトに安定剤を含有させることにより、上述の効果に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

請求項3の化粧用組成物の製造方法では、上記構成を有し、この顔料として用いる水溶分散性超微粒子マグネティトを製造するにあたり、塩基性水溶液を2段階に分けて添加し、その第一段階ではpHを酸性領域にして平均粒径が300Å以下の透明で陽極の水溶性化鉄のゾルを調製した後、これを熟成することにより、ゾルの粒径を所要の範囲に擴えるのであり、次いで、これに塩基性水溶液を加えて(第二段階) pHをアルカリ性領域にすることにより並行電圧が50~350Vの超微粒子マグネティトが95重量%以上の割合で得られ、しかもこの超微粒子マグネティトは、分散性が著

しく優れる上、安定で、且つ化粧用組成物の風呂として至極優れる効果を有するのである。

請求項4の化粧用組成物の製造方法において、水溶性化鉄ゾルの分散液に一次界面活性剤を加えてこのゾルを凝聚させるにあたり、この界面活性剤を加える前に、すめ、安定剤を加えることにより、上述の効果に加えて更に長期安定性が良好になるのである。

特許出願人 両社製油株式会社

代理人 井理士 淳 喜代治